

감응제 Rose Bengal과 초감응제 Thiourea의 광촉매 반응

윤길중

청주대학교 이공대학 화학과
(1995. 11. 9. 접수)

Photocatalytic Reaction of Sensitizer, Rose Bengal and Supersensitizer, Thiourea

Kil-Joong Yoon

Department of Chemistry, Chongju University, Chongju, 360-764, Korea
(Received Nov. 9, 1995)

요약 : 광전기화학셀을 사용하여 염료 감응법으로 태양에너지의 전기적 에너지 전환효율을 극대화하고자 하였다. 초감응제 thiourea를 포함하는 rose bengal 감응 광전류의 크기는 thiourea가 존재할 경우 5배 이상이었으나 장시간에 걸친 광조사는 전류를 감소시켰다. 광조사 전후 염료 용액의 변화를 분광학적으로 조사한 결과 광촉매작용에 의하여 용액 중에서 염료가 광표백되고 불용성의 침전이 형성되어 그 결과 용액으로부터 염료가 사라져 광전류가 감소하는 것을 확인하게 되었다.

Abstract : The enhancement of the solar energy conversion efficiency into the electrical energy by the dye sensitization with a photoelectrochemical cell was studied. The magnitude of the rose bengal sensitized photocurrent containing the supersensitizer, thiourea was five times greater than that in the absence of thiourea. It was observed, however, that the long time span of irradiation causes the decrease in the photocurrent. Spectroscopic analysis of the dye solution showed that the dye molecule was photobleached and the insoluble aggregate which settles down in the solution, was formed as a result of the possible photocatalytic reaction and the disappearance of dye from the solution was the cause of the decreased photocurrent in the sensitization run.

Key words : Rose bengal, Dye sensitization, Photocurrent, Supersensitizer

1. 서론

태양에너지를 전기적 에너지로 전환시키고자 할 때¹⁻³, 광자에너지가 반도체의 band gap보다 크면, 광에너지는 전도성 전자나 정공을 발생시킨다. 이를 광기전력효과(photovoltaic effect)라 한다. 반도체가 작은 band gap을 가질 경우 높은 전환 효율을 갖지만

광부식이 쉽게 일어나 반도체가 용액 속으로 흘러나오는 결점이 있다.⁴⁵ 따라서 광전류는 급격히 감소하며 지속적이고 안정화된 전류를 얻을 수 없다.⁶⁷ 이와 같은 문제는 band gap이 큰 반도체를 사용하면 해결할 수 있으나 태양에너지의 대부분을 차지하는 가시선 영역의 광자에너지가 이에 미치지 못할 경우 높은 양자 효율을 기대할 수 없다.⁸⁹ 이와 같은 문제를 해결하기

위하여 염료감응법(dye sensitization)이 고안되었으며 그 메커니즘을 살펴보면 다음과 같다.^{10,11} 유기염료가 용액 중에 존재할 때 반도체 표면의 광감도는 증가할 수 있으며 스펙트럼 영역 또한 확장될 수 있다. 이것은 표면 광효과(surface photoeffect)에서 관찰될 수 있으며 염료의 흡수와 관련지을 수 있다.¹² 염료감응이 광자에 의하여 진행될 경우 주사(injection)되는 전자는 생성기원이 다른 여러 종류의 전자들로 구성되어 있다.¹³

첫째, 염료가 여기(excitation)되어 산화함수(oxidation function)에 도달하고 이 산화함수에 대하여 반도체가 상대적으로 양극화되었을 때 주입되는 전자를 들 수 있다.^{14,15} 이것은 염료의 들뜬 상태에서부터 반도체의 전도대(conduction band)로 직접 주입되는 것으로 직접주사(direct injection)라 하며 염료 감응 전류의 대부분을 차지한다.

둘째, 표면상태(surface state)에 의한 전자전이를 들 수 있다.^{16,17} 표면상태는 반도체 표면에 국한되어 있고 전도대와 원자가 전자대(valence band) 사이에 존재하는 에너지 함수로 이완시간(relaxation time)을 가지며 홀(p-형) 및 전자(n-형)에 대한 포획확률(capture probability)를 갖고 있다. 따라서 표면상태가 산화-환원 짝(redox couple)으로부터 전자를 포획하여 표면상태의 평형이 교란되면 받게상태(acceptation state, n-형의 구멍)는 음으로 하전되어 전자를 방출하고 중성으로 하전되어 다시 평형을 이루기까지는 시간이 필요하다. 따라서 들뜬 염료가 산화함수보다 낮은 에너지 준위에 있다 하더라도 염료감응전류를 발견할 수 있다. 이로 인하여 SnO₂가 3.8eV(362nm)의 큰 band gap을 가지지만 금지영역(forbidden region)인 가시광선에 의하여 전자가 주사되는 것을 발견할 수 있다.¹⁸ 이 외에도 반도체의 결핍영역(depletion layer)에서 전하분리에 의한 고유전류(intrinsic current)¹⁹와 전극퍼텐셜이 산화-환원 짝의 전위에 의하여 대단히 양극화되어 있을 때 공간 전하층(space charge layer)은 얇아지고 이 얇은 장벽을 터널(tunneling)하는 전자가 존재한다.²⁰

염료는 반도체의 전도대에 전자를 주입하고 난 후 양이온 라디칼로 변형되는 것이 RRDE(rotating ring disk electrode)기법에 의해서 확인되었다.²¹ 이 양이온 라디칼은 비교적 긴 수명을 갖는 것으로 알려져 있

다.^{22,23} 이와 같은 전자 주입능력을 잃은 화학종이 전극 표면에 축적될 경우 다른 염료의 접근을 방해하여 염료감응 전류를 급격히 떨어뜨린다. 지속적인 전류를 얻고자 하면 이 염료 양이온 라디칼을 물리적인 혹은 화학적인 방법으로 제거하지 않으면 안 된다. 이 문제를 화학적으로 해결하는 방법이 초감응(super sensitization)이다.²⁴ 즉 양이온 염료 라디칼보다 상대적으로 음의 산화환원 포텐셜을 갖는 물질을 사용하여 염료 양이온 라디칼을 화학적으로 환원시키는 것이다.

위와 같은 원리에 입각하여 많은 연구자들은 지속적이고 많은 전류를 얻고자 하였다.²⁵⁻³¹ 그러나 위와 같은 계가 공통적으로 갖고 있는 문제점은 짧은 시간 내에서는 해결방법이 될 수 있으나 장시간에 걸쳐 실험이 진행될 경우 역시 염료 감응전류가 감소하는 것을 볼 수 있다. 그 원인은 다음과 같다. 염료 양이온 라디칼을 환원시키고 산화된 초감응제는 높은 반응성을 갖는 물질로 염료와 반응하거나 착물을 이루어 염료를 분해시키고 소광작용을 하며 때로는 전극 표면에 흡착하여 전류생성을 방해함으로써 그 전류를 감소시킨다. 궁극적으로 원하는 것이 에너지 변환효율, 즉 감응전류의 증대라면 우선 전류의 안정화가 선결되어야 할 문제이다. 그러나 염료 감응 전류의 감소 또는 증가현상이 초감응제로 사용된 화학종마다 다르고 공통점이 없었다.

Urea를 초감응제로 사용할 경우 염료 감응 전류는 시간 경과에 따라 증가한 후 다시 감소하는 경향성을 나타낸다.³² 이는 광조사 시간 증가에 따라 계 내부에서 urea가 광화학반응에 관여하는 염료회합체를 생성시키고, 이것이 형광소광제로 작용하여 형광방출세기를 감소시킴으로써 반도체의 전도대에 주입되는 전자수를 증가시키는 것으로 파악되었으며 광전류가 최대점을 지나 감소하는 것은 광화학반응으로 인한 염료회합체가 더욱 증가하기 때문인 것으로 보였다. 감응제 eosin B에 thiourea나 allylthiourea가 첨가될 경우 전류의 감소는 염료해리가 늘어나면서 흡광도 증가가 일어나지만 감응전류와 경쟁적으로 작용하는 형광방출이 더 크게 늘어나 전류가 감소하는 것으로 밝혀졌다.³³

본 실험에서는 감응제로 rose bengal을, 그리고 초감응제로는 thiourea를 사용하여 보다 큰 감응전류를 얻고자 한다. 이미 발표된 결과에 의하면 rose bengal/thiourea계의 감응전류의 크기는 무감응시 크기

의 5배 이상이었으나³⁾ 광조사시간 경과에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 광조사 시간에 따른 감응전류의 감소를 이해하기 위하여 광조사 시간에 따른 염료용액의 조성변화 과정을 분광학적 방법을 사용하여 관찰하였다.

2. 실험

2. 1. 시약

감응제로 사용된 rose bengal(RB, Junsei. Co. GR., 90% 이상)은 더 이상 정제 없이 사용하였으며 초감응제로 Thiourea(TU, Kanto Chem. Co., 98% 이상)가 사용되었다. 용매는 Acetonitrile(Junsei. Chem. Co., 99% 이상)을 사용하였고 전해질로는 NaClO_4 (Hana-wa Reagent)이 사용되었다. 박막제조를 위하여 사용된 Stannic Chloride($\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Junsei Chem. Co., 95%)는 0.2M이 되도록 에탄올(James Burrough, Ltd, 99.9% v/v min)에 녹여 사용하였고 도판물질로 5mol%의 NH_4F (Junsei Chem. Co.)를 첨가하였다.

2. 2. 기기

광전극으로 사용된 기판은 ITO(600Å)가 입혀진 Corning 7059 glass이며 기판온도 430°C에서 0.2M SnCl_4 에탄올 용액을 3ml/min의 속도로 분무 열분해(spray pyrolysis)하여 제작하였으며 오음접촉(ohmic contact)은 DOTITE silver paste를 이용하였다. 광전류 측정에는 본 실험에서 제작된 Photontioostat를 이용하였다. 흡광도 측정에는 Hewlett Parckard HP8452A 흡수분광기와 Matteson Instrument사의 Alpha Centauri FT-IR이 각각 사용되었다. 침전은 원심분리기(Hitachi Koki Co. RPR 20-2)를 이용하여 얻었고 Ubbelohode형 점도계가 점도측정을 위하여 이용되었다. 침전의 형광발생을 확인하기 위하여 Hitachi 650-60 형광분석계를 이용하였고 용액의 광조사는 60W와 100W의 텡스텐 램프를 사용하였으며 특별히 언급하지 않는 한 100W의 램프가 주로 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 광조사가 혼합용액의 흡수 스펙트럼에 미치는 영향

Fig. 1은 ITO 유리 위에 SnCl_4 를 분무 열분해(spray pyrolysis)하여 제작한 SnO_2 반도체를 작업전극으로 이용하여 $1.00 \times 10^{-4}\text{M}$, RB와 $6.00 \times 10^{-3}\text{M}$, TU 혼합 용액으로부터 얻은, 광조사 시간에 따른 전류의 변화를 보여 주고 있다. 40분 범위에서는 변화를 볼 수 없으나 200분에 이르면서 전류가 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 광조사가 용액의 조성에 미치는 영향을 살펴 보기 위하여 60W 텡스텐 백열등으로부터 30cm 떨어진 곳에서 광조사하면서 얻은 용액의 흡수 스펙트럼 변화가 Fig. 2에 나타나 있다.

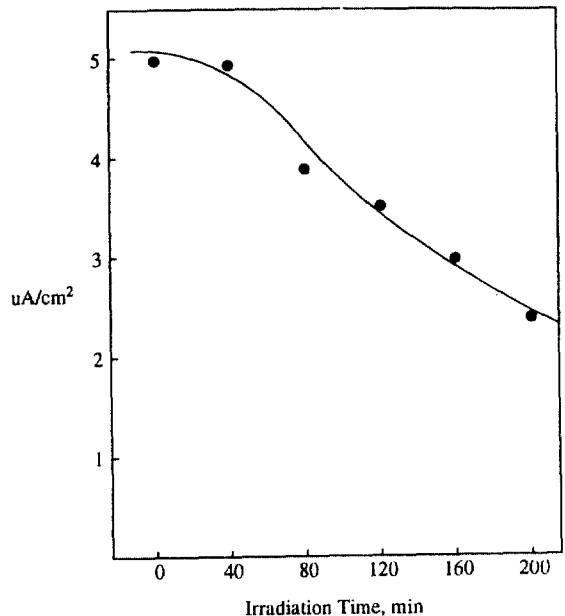


Fig. 1. Time course of photocurrent of dye solution (RB : $1.00 \times 10^{-4}\text{M}$) containing thiourea ($6.00 \times 10^{-3}\text{M}$) under the condition of irradiated storage, at 0.5V (vs Ag/AgCl, LiCl sat'd in EtOH).

용액에 포함된 화학종의 흡수 특성 봉우리가 급격히 감소하는 것을 보여 주고 있으며 250nm에서의 감소속도가 558nm에서의 감소속도보다 느린 것을 볼 수 있다. 그러나 250nm에서는 TU와 RB의 흡광도가 공통으로 기여하는 영역이므로 이에 대한 논의는 뒤에서 보다 자세히 언급된다.

Fig. 2에서의 변화가 온도에 의한 것인지 빛에 의한 것인지 확인하기 위하여 RB($1.00 \times 10^{-5}\text{M}$)와 TU (1.00×10^{-4})의 혼합 용액을 20°C와 50°C에서 암실에 저장하면서 30분 간격으로 흡광도를 측정하는 것이

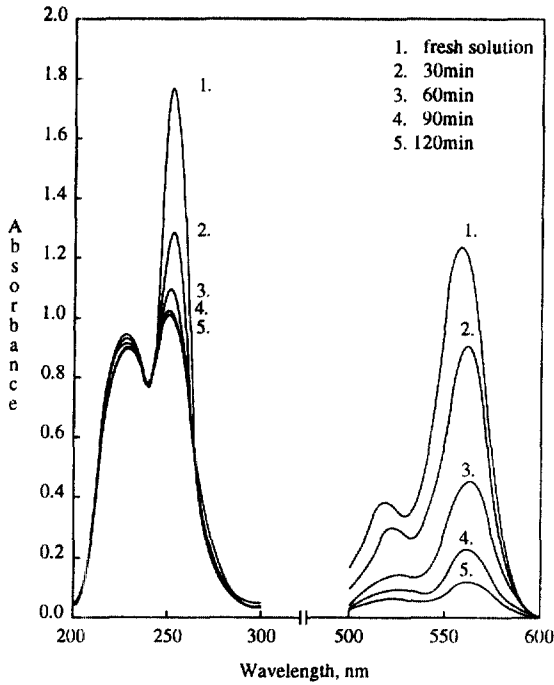


Fig. 2. Absorbances of RB-TU system with the irradiation time in the UV-Vis range. Spectra were obtained at an interval of 30min from top spectrum cumulatively(RB : $1.00 \times 10^{-5}M$, TU : $1.00 \times 10^{-4}M$)

Table 1. Absorbances of RB-TU system with the aging time in the dark(RB : $1.00 \times 10^{-5}M$, TU : $1.00 \times 10^{-4}M$).

nm	250	558	Aging Time, min
20℃	1.82	1.24	0
	1.80	1.22	30
	1.80	1.21	60
50℃	1.80	1.23	0
	1.76	1.19	30
	1.72	1.16	60

Table 1에 주어졌다.

온도가 일정할 경우 빛을 쬐지 않으면 RB 용액은 TU가 존재하더라도 흡수 스펙트럼은 시간에 따라 변하지 않음을 알 수 있으나 온도가 20℃에서 50℃로 변화되었을 때 558nm에서 흡광도가 약 10% 정도 감소하였음을 볼 수 있다. 염료의 흡광도가 온도에 따라 변하고 있는 것을 실험적으로 알게 되었으므로 용액의

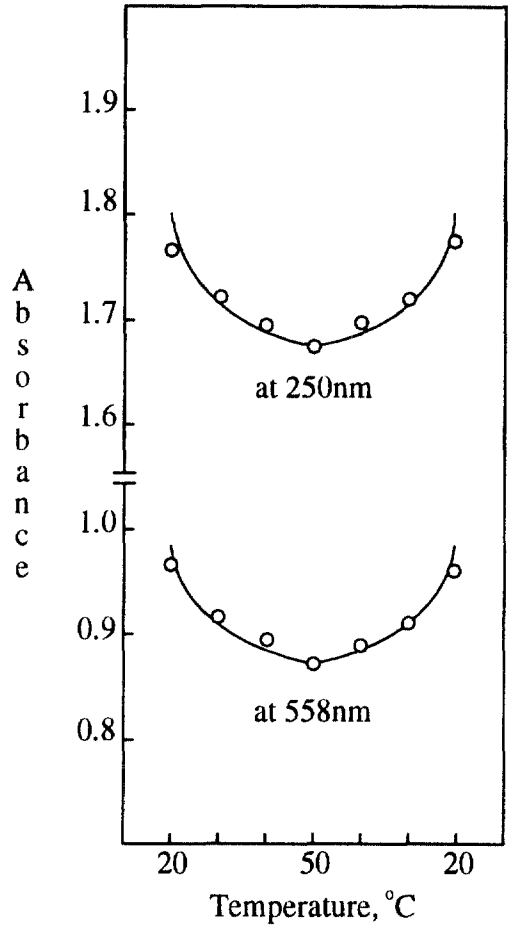


Fig. 3. Change of the absorbance with the rise and fall of the temperature in the dark(RB : $1.00 \times 10^{-5}M$, TU : $1.00 \times 10^{-4}M$). Absolute uncertainty associated with the measuring is ± 0.002 .

온도를 광조사 없이 연속적으로 변화시키면서 흡광도를 관찰하였다. 20℃→50℃→20℃의 순서로 10℃ 간격으로 온도를 변화시키면서 각 파장에서 5회 측정하여 평균을 얻어 Fig. 3에 도시하였다. 각 봉우리는 온도변화에 대단히 재현성 있게 의존하지만 그 변화량은 빛에 의한 것보다 대단히 작고 온도를 다시 환원시키면 원래의 흡광도가 회복되는 점으로 미루어 Fig. 2에서의 흡광도 감소는 열에너지에 의한 것이 아니라 빛에너지에 의한 것이라고 말할 수 있다.

3. 2. 광조사가 침전의 생성속도에 미치는 영향

RB 용액에 TU를 첨가하여 오랫동안 빛에 노출시키

면 침전이 형성되는 것을 육안으로 관찰할 수 있다. 우선 빛에 초감응제가 안정한지를 확인하기 위하여 $1.00 \times 10^{-4} \text{M}$ 의 순수 TU 용액을 광조사하며 30분 간격으로 흡광도를 측정된 결과 어떠한 변화도 스펙트럼에는 나타나지 않았다. 따라서 TU는 백색광에 비활성임을 알 수 있었다.

또 250nm와 558nm에서 감소하는 것은 염료와 초감응제의 반응이 가시선 영역의 광자에너지에 의하여 유발되며 그 정도는 염료 단독으로 있을 때보다 초감응제 TU가 첨가되어 있을 때 현저함을 다음의 실험결과에서 알 수 있다. $1.00 \times 10^{-5} \text{M}$, RB만의 용액과 $1.00 \times 10^{-4} \text{M}$, TU를 포함한 용액을 일광에 노출시킬 때

558nm에서의 흡광도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. TU가 첨가될 경우 흡수봉우리의 붕괴가 대단히 빠른 것을 알 수 있다.

지금까지의 결과로부터 TU를 포함한 용액의 흡광도 변화가 온도에 기인한 것이 아니고 빛에 의한 것이라는 사실이 확실하므로, 이를 보충하기 위하여 TU의 농도를 변화시키면서 감소 속도의 변화를 관찰하였다. 염료 용액의 흡광도 감소 현상이 빛을 촉매로 하는 RB와 TU간의 충돌반응이라고 가정한다면 그 감소 속도는 초감응제의 농도가 증가할수록 증가하여야 할 것이다. 그 결과가 Fig. 5에 주어졌다. 예측한대로 TU의 농도가 증가함에 따라 감소속도 또한 증가하는 점으로

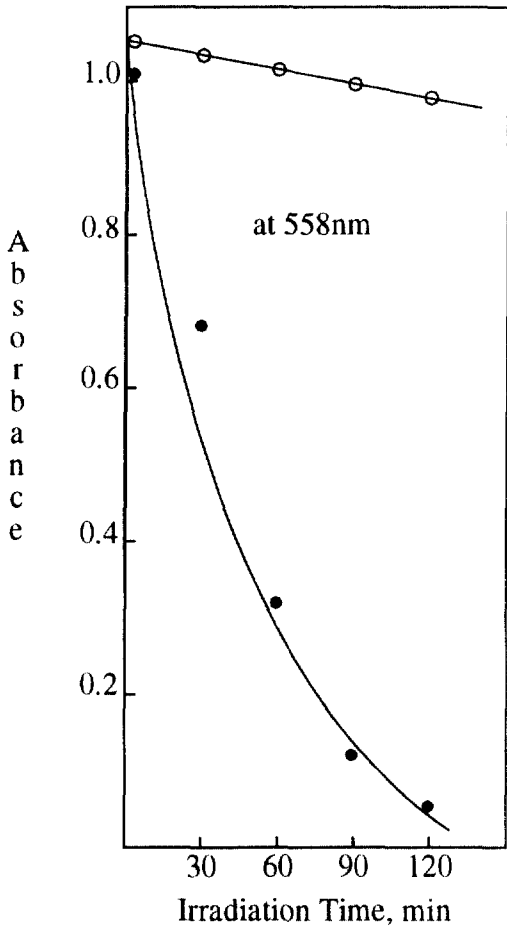


Fig. 4. Effect of irradiation time on the absorbance of RB only and RB-TU system(○: RB: $1.00 \times 10^{-5} \text{M}$) only, ●: RB: $1.00 \times 10^{-5} \text{M}$ + TU($1.00 \times 10^{-4} \text{M}$)).

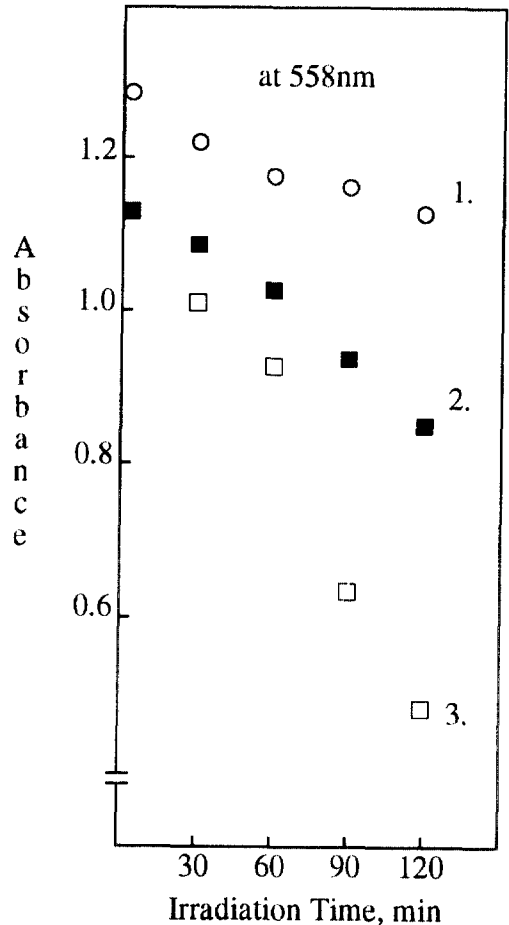


Fig. 5. Effect of irradiation time on the absorbance of RB only and RB-TU solution at a various TU concentration. (○: RB($1.00 \times 10^{-5} \text{M}$) only, ■: RB($1.00 \times 10^{-5} \text{M}$) + TU($0.50 \times 10^{-5} \text{M}$), □: RB($1.00 \times 10^{-5} \text{M}$) + TU($2.00 \times 10^{-5} \text{M}$)).

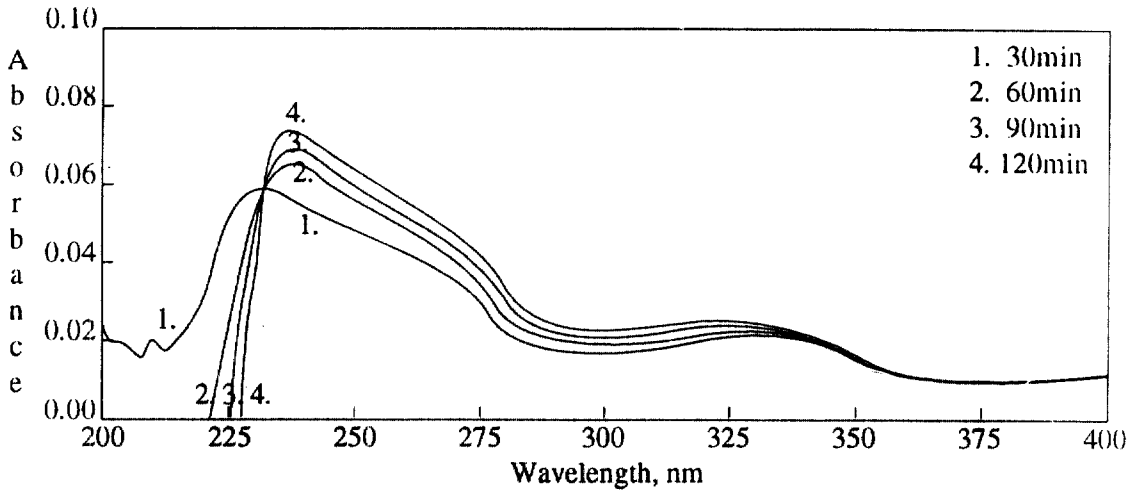


Fig. 6. Spectral change of RB only solution with irradiation time in the UV region(RB : $1.00 \times 10^{-6} M$).

보아 염료와 TU의 반응이 충돌에 의한 반응임을 추론할 수 있으나 생성물이 확인되지 않은 현 단계에서는 이들의 반응치수와 메커니즘을 언급할 수 없으며 이에 대한 것은 연구가 보다 진행되어야 할 것으로 보여진다.

3. 3. 광조사에 따른 RB의 흡수 스펙트럼 변화

염료와 초감응제의 혼합용액을 10시간 이상 광조사 하였을 때 용액은 완전 탈색되므로 용액 중에서 염료가 완전히 제거된다면 200~350nm에서 염료가 기여하는 흡광도는 없을 것이다. 이를 확인하기 위하여 $1.0 \times 10^{-6} M$ 염료만의 용액을 석영 셀에 완전히 밀폐하여 100W 텅스텐 백열등으로부터 30cm 떨어진 곳에서 30분 간격으로 광조사시켜 스펙트럼의 변화를 관찰한 것이 Fig. 6이다. 이 때 60분의 광조사에 의하여 558nm에서의 흡광도는 0.1266에서 0.0033으로 약 97% 감소하였으며 250nm에서는 0.0273에서 0.0359로 약 32% 증가하였다. 이로부터 다음의 두 가지 사실을 추론할 수 있다. 우선 232nm에서 등흡수점이 형성되어, 232nm 이하에서는 흡광도가 감소하고 그 이상에서는 증가한다는 사실이며 더욱 중요한 것은 염료의 탈색이 거의 완성된 경우 225nm 이하에서는 염료의 흡광도가 없다는 사실이다.

전자의 경우 등흡수점 이하에서 흡광도가 감소하는 것은 침전되지 않고 용액 중에 자유롭게 존재하는 염료가 표백되고 있음을 말하며 그 이상에서 증가한다는

것은 표백된 염료가 증가하고 있다는 것으로, RB가 표백되어도 용액 중에 존재한다는 것을 뜻한다. 또 두번째 실험적 사실로부터 표백된 염료의 기여가 없는 등흡수점 이하에서 TU의 흡수 봉우리가 Beer의 법칙에서 벗어나지 않는다면 혼합용액에서 RB의 농도에 관계 없이 미반응 TU를 용액으로부터 정량할 수 있다는 것이다.

3. 4. 미반응 TU와 표백된 염료의 정량

Fig. 7은 표백된 RB의 흡수영역과 중첩되지 않은 그 이하의 영역에서 TU가 Beer의 법칙에 직선성임을 보

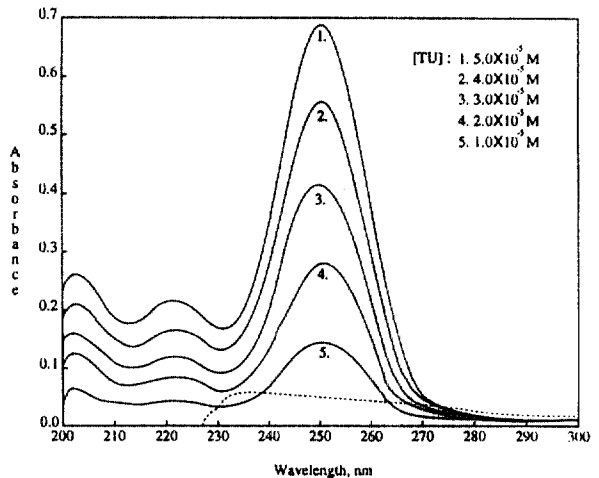
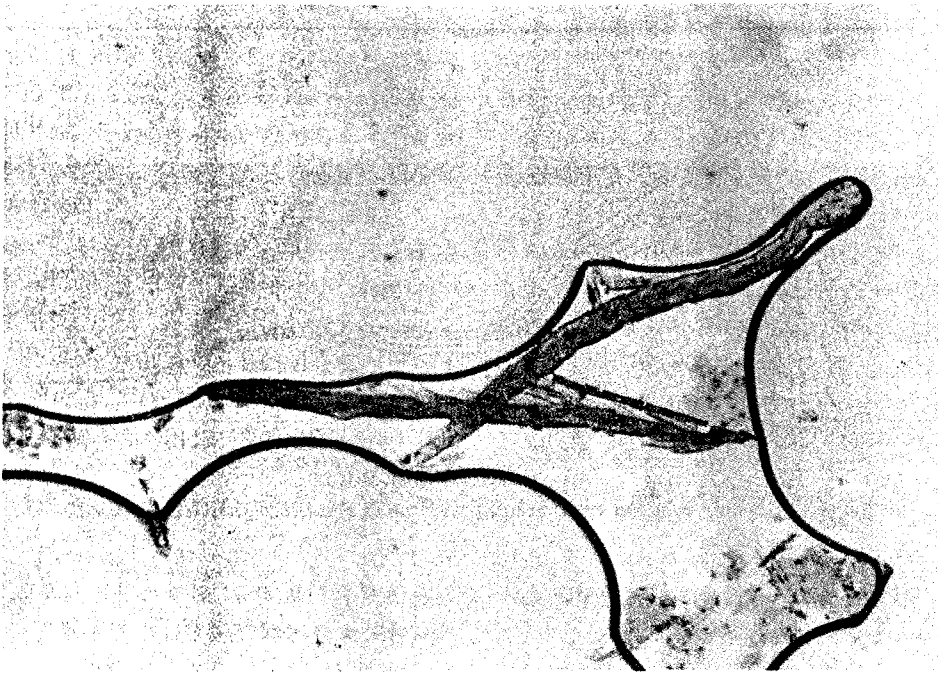
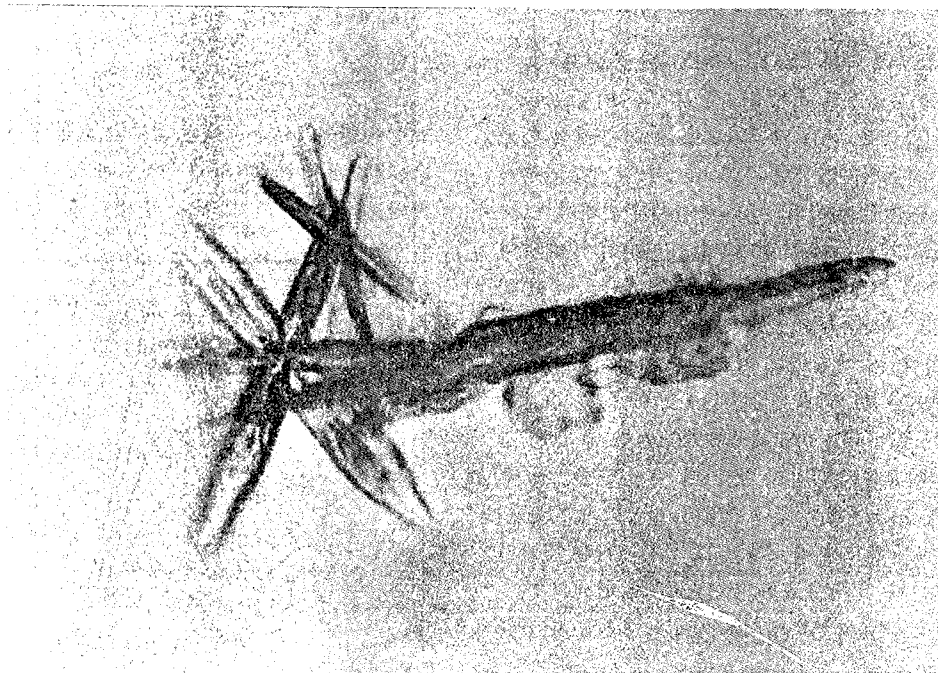


Fig. 7. Comparison of spectra of TU for calibration with that of the photobleached RB(dashed line).



(a)



(b)

Fig. 8. Optical micrograph of precipitate.
Magnification(a) $\times 100$, (b) $\times 400$.

여 주고 있으며 용액 중에서 미반응 TU를 정량할 수 있음을 말하여 주고 있다. 초감응제 TU를 포함한 시료 (RB : $1.00 \times 10^{-3} \text{M}$ TU : $1.00 \times 10^{-2} \text{M}$) 4개를 만들어 2일간 일광에 노출시킨 후 침전이 형성된 다음 5분간 원심분리하여 얻은 상층 용액을 200배 희석하여 202nm에서 검정곡선을 작성한 결과 위 용액의 TU 농도는 $3.09 \times 10^{-5} \text{M}$ 이었다. 이로부터 용액 중에서 일어난 미반응 TU의 양은 약 3/5 정도임을 알 수 있으며 나머지는 침전 중에 포함되었을 것으로 추측된다.

원심분리된 상층 용액이 투명하지만 물과 섞일 때 다시 RB의 색이 재생되는 것을 경험적으로 관찰할 수 있었다. 또 염료만을 포함한 용액을 광표백시킨 후 물을 첨가하여도 색이 재생되는 것은 마찬가지였다. 따라서 물과 혼합될 때 상층 용액의 표백된 염료가 재생되는 것이, 염료만을 포함한 용액의 표백된 염료가 재생되는 것과 과정이 동일하다고 볼 수 있으므로 상층 용액을 미반응 TU와 표백된 염료의 단순 혼합물로 본다면 침전형성에 참여하지 못하고 용액 중에서 표백된 상태로 존재하는 RB를 정량할 수 있다. 광표백된 RB가 100% 재생된다는 가정하에 우선 가장 짙은 RB색을 재생시키는 CH_3CN 과 H_2O 의 조합을 구하니 $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 7 (\text{V} / \text{V})$ 이었다. 원심분리하여 얻은 용액을 3 : 7 용액으로 500배 희석하여 554nm에서의 흡광도로 전체 염료를 정량하니 $6.36 \times 10^{-4} \text{M}$ 이었다. 따라서 침전된 염료의 양은 $3.64 \times 10^{-4} \text{M}$ 이며 위의 결과로 보아 침전에 포함된 RB와 TU의 몰비는 $3.64 \times 10^{-4} : 6.184 \times 10^{-3}$, 즉 1 : 17임을 알 수 있다. 여기에서 침전이 완전한 화학양론을 갖는 물질인지, 아니면 aggregate인지는 보다 연구가 진행되어야 할 것으로 보여진다.

3. 5. 침전의 물리적 성질

침전을 육안으로 관찰할 때 침상의 형태를 취하고 있었다. 이를 보다 면밀히 관찰하기 위하여 배율 100 및 400배에서 관찰하였다(Fig. 8). 이들 침상모양 자체는 다시 미세한 단위들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 편광각을 변화시킬 때 입자는 대체로 8면체의 모양을 하고 있으며 편광각이 변화함에 따라 한쪽 면에서 간섭색의 변화를 관찰할 수 있었다. 이 침전이 결정인지 아니면 고분자 물질인지를 확인하기 위하여 삼성분용매(Phenol/p-Chlorophenol/Tetrachloroethane=25

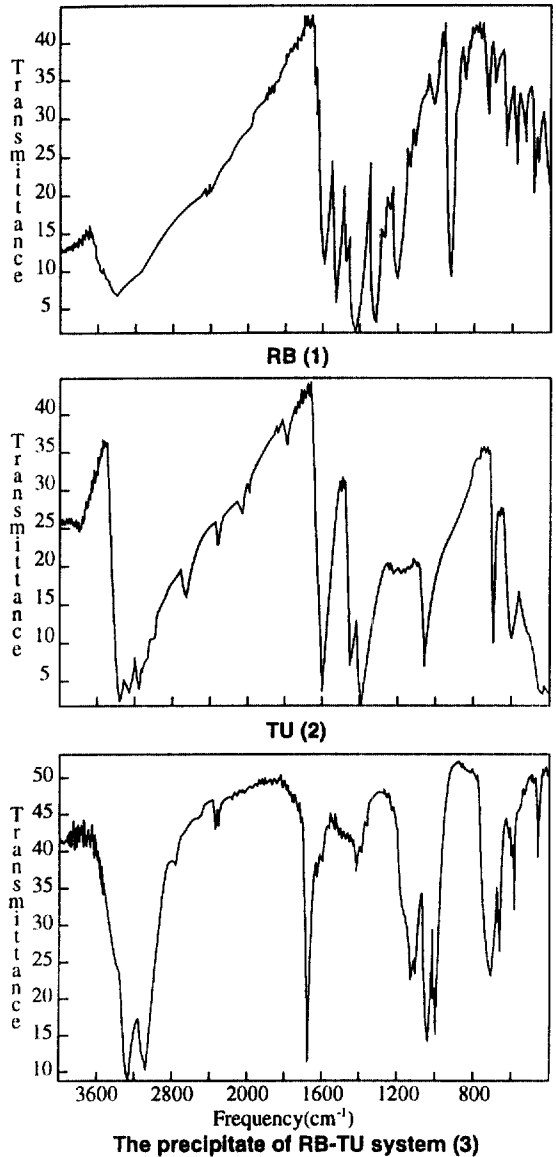


Fig. 9. FT-IR spectrum of RB(1), TU(2) and the precipitate of TU system(3).

: 35 : 40 Wt/Wt/Wt)를 이용하여 용해한 후 Ubbelohde형 점도계를 사용하여 $30 \pm 0.5^\circ$ 에서 η_{int} (고유점성도)을 측정하였다. 그 결과 0.1g을 녹였을 때 103 ± 1 초의 범위에서 $t = t_0$ 의 값을 나타내었으므로 침전은 고분자 물질이 아님을 알 수 있었다. 용액으로부터 생성된 침전물이 염료와 초감응제의 단순한 혼합물

일 가능성을 배제할 수 없으므로 RB(1)와 TU(2), 그리고 침전(3)의 FT-IR 스펙트럼을 얻었다(Fig. 9). 침전물이 RB와 TU의 단순한 혼합물이라면 스펙트럼은 두 스펙트럼을 합한 형태일 것이다. 그러나 Fig. 9에서 (3)의 스펙트럼은 (1)과 (2)의 합성 스펙트럼이라고 보기에는 어렵다. 또한 침전은 원래의 염료와 어느 정도 유사한 색을 띠고 있다. 침전을 건조하여 558nm에서 들뜨게 하여 형광방출을 조사해 본 결과 형광현상은 나타나지 않았다. 따라서 침전은 혼합물이 아닌, 즉 염료와 TU의 본질과는 다른 새로운 생성물임을 뒷받침하고 있다.

4. 결론

염료감응법에 의한 빛에너지의 전기적 에너지 변환에서 지속적인 전류를 얻고자 조합한 rose bengal-thiourea계에서 시간경과에 따른 광전류의 감소원인은 다음과 같이 요약될 수 있다.

1. 광촉매 반응에 의하여 rose bengal과 thiourea는 침전물을 형성하므로 계로부터 감응제와 초감응제가 제거되어 rose bengal 감응 광전류를 감소시킨다.
2. 빛에너지는 thiourea에 관계 없이 rose bengal을 광표백시켜 용액 중의 염료농도를 감소시키므로 rose bengal 감응 광전류를 감소시킨다.

감사의 글

이 논문은 '94-'95학년도 청주대학교 학술연구조성비(특별과제)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Fujishima, K. Kohayakawa and K. Honda, *J. Electrochem. Soc.*, **122**(11), 1487(1975).
2. J. G. Marvroides, J. A. Kafalas and D. F. Kolesar, *Appl. Phys. Lett.*, **28**(5), 241(1976).
3. A. K. Ghosh and H. P. Maruska, *J. Electrochem. Soc.*, **124**(10), 1516(1977).
4. R. Nofui, D. Tench and L. F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(12), 2709(1980).
5. T. Skotheim and I. Lundstorm, *J. Electrochem.*

Soc., **127**(12), 2709(1980).

6. D. Krpan, V. Gotovac and N. B. Urli, *Electrochim. Acta.*, **29**(9), 1233(1984).
7. A. J. Frank and K. Honda, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1933(1982).
8. M. Spitler and M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **67**(11), 5193(1977).
9. M. Matsumura and Y. Nomura, *Bull. Chem. Soc. JPN.*, **52**(6), 1559(1979).
10. R. Memming and F. Mollers, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**(6), 475(1972).
11. H. S. Kim and H. A. Laitinen, *J. Electrochem. Soc.*, **122**(1), 53(1975).
12. G. Popkirov and R. M. Schindler, *Solar Energy Materials*, **13**, 161(1986).
13. H. Hada, Y. Yonezawa and H. Inaha, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85**, 425(1981).
14. W. D. K. Clark and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(14), 4676(1977).
15. Y. Yamase and H. Gerischer, *ibid.*, **83**, 685(1979).
16. P. J. Holms, "The Electrochemistry of Semiconductor" Academic Press, pp. 62.
17. C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 457(1982).
18. T. Inoue, A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **277**(22), 637(1979).
19. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, Chap. 14.
20. V. B. Pettinger, H. R. Schoppel and H. Gerischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**(10), 960(1973).
21. T. Watanabe, M. Nakao and K. Honda, *ibid.*, **84**, 74(1980).
22. U. Kruger and R. Memming, *ibid.*, **78**, 670(1974).
23. U. Kruger and R. Memming, *ibid.*, **78**, 685(1974).
24. T. Watanabe and A. Fujishima, *ibid.*, **79**, 1213(1975).
25. H. Kuhn, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 2105(1981).
26. H. Kuhn, *ibid.*, **51**, 341(1979).
27. D. Mobius, *Acc. Chem. Res.*, **14**(3), 63(1981).
28. T. Miyasaka, T. Watanabe and K. Honda, *Photochem. Photobiol.*, **32**, 217(1980).
29. T. Yoshimura and K. Kiyota, *JPN. J. Appl. Phys.*, **20**(9), 1671(1981).
30. M. Nakao and T. Watanabe, *Chem. Lett.*, 225(1984).
31. J. Lagowaski, H. C. Gatos and C. L. Balestra, *J. Appl. Phys.*, **49**(5), 2821(1978).
32. K. J. Yoon, S. C. Kang, and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **34**(6), 600(1990).

33. M. K. Kang, K. J. Yoon, and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**(1), 75(1992).

34. K. J. Yoon, H. J. Min, and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**(1), 107(1992).